

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 820 758 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

28.01.1998 Patentblatt 1998/05

(51) Int. Cl.⁶: A61K 7/06, A61K 7/00

(21) Anmeldenummer: 97111504.3

(22) Anmelddatag: 08.07.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 25.07.1996 DE 19629951

(71) Anmelder:

Beiersdorf Aktiengesellschaft
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:

- Schreiber, Jörg, Dr.
22087 Hamburg (DE)
- Demitz, Michael
22529 Hamburg (DE)
- Reidel, Jan-Henric, Dr.
22307 Hamburg (DE)

(54) Haarpflegezubereitung in Form einer transparenten oder transluzenten Mikroemulsion vom Typ Öl-in-Wasser

(57) Haarpflegezubereitungen in Form einer transparenten oder transluzenten Mikroemulsion vom Typ Öl-in-Wasser,

- umfassend eine Ölphase, gewählt aus der Gruppe der Silikonöle, und eine Wasserphase
- enthaltend:
 - einen oder mehrere polyethoxylierte O/W-Emulgatoren
 - gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren
 - ferner enthaltend mindestens ein kationisches Tensid, gewählt aus der Gruppe der Tenside, welche keine filmbildenden Eigenschaften besitzen
 - einen Emulgatorgehalt kleiner als 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische Haarpflegezubereitungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft haarkosmetische Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen, solche Kombinationen enthaltend. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung haarkosmetische Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen zur Pflege des Haares und der Kopfhaut. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen, die dazu dienen, das einzelne Haar zu kräftigen und/oder der Haartracht insgesamt Halt und Fülle zu verleihen.

Das menschliche Haar kann, grob verallgemeinert, unterteilt werden in den lebenden Teil, die Haarwurzel, und den toten Teil, den Haarschaft. Der Haarschaft seinerseits besteht aus der Medulla, welche allerdings entwicklungs geschichtlich bedingt für den neuzeitlichen Menschen unbedeutend geworden und zurückgebildet ist und bei dünnem Haar oft gänzlich fehlt, ferner dem die Medulla umschließenden Cortex und der die Gesamtheit aus Medulla und Cortex umhüllenden Cuticula.

Insbesondere die Cuticula, aber auch der keratinöse Bereich zwischen Cuticula und Cortex als Außenhülle des Haares sind besonderer Beanspruchung durch Umwelteinflüsse, durch Kämmen und Bürsten, aber auch durch Haarbehandlung, insbesondere Haarfärbung und Haarverformung, z.B. Dauerwellverfahren, ausgesetzt.

Bei besonders aggressiver Beanspruchung, beispielsweise der Bleichung mit Oxidantien wie Wasserstoffperoxid, bei welcher die im Cortex verteilten Pigmente oxidativ zerstört werden, kann auch das Innere des Haares in Mitteleiden schaft gezogen werden. Soll menschliches Haar dauerhaft gefärbt werden, kommen in der Praxis lediglich oxidierende Haarfärbeverfahren in Betracht. Beim oxidativen Haarfärben erfolgt die Ausbildung des Farbstoffchromophoren durch Reaktion von Präkursoren (Phenole, Aminophenole, seltener auch Diamine) und Basen (meistens p-Phenylen diamin) mit dem Oxidationsmittel, zumeist Wasserstoffperoxid. Wasserstoffperoxidkonzentrationen um 6% werden dabei gewöhnlich verwendet.

Üblicherweise wird davon ausgegangen, daß neben der Färbewirkung auch eine Bleichwirkung durch das Wasser stoffperoxid erfolgt. In oxidativ gefärbtem menschlichem Haar sind, ähnlich wie bei gebleichtem Haar, mikroskopische Löcher an den Stellen, an denen Melaningranula vorlagen, nachweisbar. Tatsache ist, daß das Oxidationsmittel Was serstoffperoxid nicht nur mit den Farbvorstufen, sondern auch mit der Haarsubstanz reagieren und dabei unter Umständen eine Schädigung des Haares bewirken kann.

Auch die Haarwäsche mit aggressiven Tensiden kann das Haar beanspruchen, zumindest dessen Erscheinungsbild oder das Erscheinungsbild der Haartracht insgesamt herabsetzen. Beispielsweise können bestimmte wasserlösliche Haarbestandteile (z.B. Harnstoff, Harnsäure, Xanthin, Keratin, Glycogen, Citronensäure, Milchsäure) durch die Haarwäsche herausgelöst werden.

Aus diesen Gründen werden seit geraumer Zeit teils Haarpflegekosmetika verwendet, welche dazu bestimmt sind, nach Einwirken aus dem Haar wieder ausgespült zu werden, teils solche, welche auf dem Haar verbleiben sollen. Letztere können so formuliert werden, daß sie nicht nur der Pflege des einzelnen Haares dienen, sondern auch das Aussehen der Haartracht insgesamt verbessern, beispielsweise dadurch, daß sie dem Haar mehr Fülle verleihen, die Haartracht über einen längeren Zeitraum fixieren oder seine Frisierbarkeit verbessern.

Die Eigenschaft der Fülle wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung nicht flach auf der Kopfhaut aufliegt und gut frisierbar ist.

Die Eigenschaft des Volumens wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haar nach der Behandlung Fülle und Sprungkraft aufweist.

Die Eigenschaft des Body's wird einer Frisur beispielsweise zugeschrieben, wenn das Haarvolumen selbst unter äußerer, störender Einflüssen groß bleibt.

Durch quaternäre Ammoniumverbindungen beispielsweise läßt sich die Kämmbarkeit der Haare entscheidend verbessern. Solche Verbindungen ziehen auf das Haar auf und sind oft noch nach mehreren Haarwäschen auf dem Haar nachweisbar.

Der Stand der Technik ließ es aber an Wirkstoffen und Zubereitungen mangeln; welche dem geschädigten Haar in befriedigender Weise Pflege zukommen ließen. Auch erwiesen sich Zubereitungen, die der Haartracht Fülle geben sollten, oft als unzureichend, zumindest waren sie ungeeignet, als Haarpflegezubereitungen eingesetzt zu werden. Die Haartracht fixierende Zubereitungen des Standes der Technik enthalten beispielsweise in der Regel viskose Bestandteile, welche Gefahr laufen, ein Gefühl der Klebrigkei zu erwecken, welches oft durch geschickte Formulierung kom pensiert werden muß.

Aufgabe war daher, den Nachteilen des Standes der Technik Abhilfe zu schaffen.

Häufige Erscheinungsformen kosmetischer oder dermatologischer Zubereitungen sind feindisperse Mehrphasensysteme, in welchen eine oder mehrere Fett- bzw. Ölphasen neben einer bzw. mehreren Wasserphasen vorliegen. Von diesen Systemen sind wiederum die eigentlichen Emulsionen die am weitesten verbreitet.

In einfachen Emulsionen liegen in der einen Phase feindisperse, von einer Emulgatorhülle umschlossene Tröpfchen der zweiten Phase (Wassertröpfchen in W/O- oder Lipidtröpfchen in O/W-Emulsionen) vor. Die Tröpfchendurch-

EP 0 820 758 A2

messer der gewöhnlichen Emulsionen liegen im Bereich von ca. 1 µm bis ca. 50 µm. Solche „Makroemulsionen“ sind, ohne weitere färbende Zusätze, milchigweißgefärbt und opak. Feinere „Makroemulsionen“, deren Tröpfchendurchmesser im Bereich von ca. 10^{-1} µm bis ca. 1 µm liegen, sind, wiederum ohne färbende Zusätze, bläulichweißgefärbt und undurchsichtig.

5 Mizellaren und molekularen Lösungen mit Partikeldurchmessern kleiner als ca. 10^{-2} µm, ist vorbehalten, klar und transparent zu erscheinen.

Der Tröpfchendurchmesser von transparenten bzw. transluzenten Mikroemulsionen dagegen liegt im Bereich von etwa 10^{-2} µm bis etwa 10^{-1} µm. Solche Mikroemulsionen sind meist niedrigviskos. Die Viskosität vieler Mikroemulsionen vom O/W-Typ ist vergleichbar mit der des Wassers.

10 Vorteil von Mikroemulsionen ist, daß in der dispersen Phase Wirkstoffe feiner dispers vorliegen können als in der dispersen Phase von „Makroemulsionen“. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie aufgrund ihrer niedrigen Viskosität versprühbar sind. Werden Mikroemulsionen als Kosmetika verwendet, zeichnen sich entsprechende Produkte im allgemeinen durch hohe kosmetische Eleganz aus.

Nachteilig an den Mikroemulsionen des Standes der Technik ist, daß stets ein hoher Gehalt an einem oder mehreren Emulgatoren eingesetzt werden muß, da die geringe Tröpfchengröße eine hohe Grenzfläche zwischen den Phasen bedingt, welche in der Regel durch Emulgatoren stabilisiert werden muß.

An sich ist die Verwendung der üblichen kosmetischen Emulgatoren unbedenklich. Dennoch können Emulgatoren, wie letztlich jede chemische Substanz, im Einzelfalle allergische oder auf Überempfindlichkeit des Anwenders beruhende Reaktionen hervorrufen.

20 So ist bekannt, daß bestimmte Lichtdermatosen durch gewisse Emulgatoren, aber auch durch verschiedene Fette, und gleichzeitige Exposition von Sonnenlicht ausgelöst werden.

Eine besondere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, feindispers Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser mit einem möglichst niedrigen Emulgatorgehalt zur Verfügung zu stellen, welche nicht die Nachteile des Standes der Technik aufweisen und welche für verschiedenste kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen, beispielsweise die vorab beschriebenen Verwendungen finden können. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war, das begrenzte Angebot an feindispersen Zubereitungen vom Typ Öl-in-Wasser des Standes der Technik zu bereichern.

Es ist an sich bekannt, daß hydrophile Emulgatoren, namentlich polyethoxylierte und polypropoxylierte Emulgatoren, bei steigender Temperatur ihr Löslichkeitsverhalten von wasserlöslich zu fettlöslich ändern. Ein Kennzeichen für die Hydrophilie eines gegebenen Emulgators ist dessen HLB-Wert.

30 Die Definition des HLB-Wertes ist für Polyolfettsäureester gegeben durch die Beziehung

$$HLB = 20 * (1 - S/A)$$

(Formel I)

Für eine Gruppe von Emulgatoren, deren hydrophiler Anteil nur aus Ethylenoxideinheiten besteht, gilt die Beziehung

$$HLB = E/5$$

(Formel II)

wobei

40 S = Verseifungszahl des Esters,

A = Säurezahl der zurückgewonnenen Säure

E = Massenanteil Ethylenoxid (in %) am Gesamtstoffmolekül

45 bedeuten.

Emulgatoren mit HLB-Werten von 6-8 sind im allgemeinen W/O-Emulgatoren, solche mit HLB-Werten von 8-18 sind im allgemeinen O/W-Emulgatoren.

Literatur: "Kosmetik - Entwicklung, Herstellung und Anwendung kosmetischer Mittel"; W.Umbach (Hrsg.), Georg Thieme Verlag 1988.

50 Der Temperaturbereich, in dem die Emulgatoren ihre Löslichkeit ändern, wird Phaseninversionstemperaturbereich genannt. Für den Phaseninversionstemperaturbereich soll innerhalb dieser Schrift auch die Abkürzung „PIT“ gebraucht werden.

Die Änderung dieses Löslichkeitsverhaltens äußert sich bekanntermaßen darin, daß eine Mischung aus Wasser, Öl und O/W-Emulgatoren, welche unterhalb des PIT nach Röhren eine O/W-Emulsion ergibt, auf eine Temperatur oberhalb des PIT gebracht wird, typischerweise etwa 70-90° C, als Zwischenstufe den Zustand einer Mikroemulsion durchlaufen kann, um schließlich oberhalb des PIT eine W/O-Emulsion zu ergeben. Wird diese Emulsion abgekühlt, wird wieder eine O/W-Emulsion erhalten, welche aber eine Tröpfchengröße von bis zu 200 nm besitzt.

Auf solche Weise hergestellte Mikroemulsionen des Standes der Technik haben allerdings den Nachteil, daß die

EP 0 820 758 A2

Tröpfchengröße immer noch recht hoch ist, daß die Emulsion bei Raumtemperatur opak weiß bis bläulich ist.

Weiterhin ist nachteilig, daß auf solche Weise hergestellte Mikroemulsionen zwar bei hoher Temperatur, also beispielsweise im PIT, praktisch transparent sein können, aber beim Absinken auf Raumtemperatur wieder undurchsichtig werden.

5 Auch diesen Übelständen galt es also, abzuhelfen.

Erstaunlicherweise werden all diese Aufgaben gelöst durch Haarpflegezubereitungen in Form einer transparenten oder transluzenten Mikroemulsion vom Typ Öl-in-Wasser,

- umfassend eine Ölphase, und eine Wasserphase

10 - enthaltend:

15 einen oder mehrere polyethoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder

einen oder mehrere polypropoxylerte O/W-Emulgatoren und/oder

einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylerte O/W-Emulgatoren,

20 - gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren

- ferner enthaltend mindestens ein kationisches Tensid, gewählt aus der Gruppe der Tenside, welche keine filmbildenden Eigenschaften besitzen

- einen Emulgatorgehalt kleiner als 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend

25 Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Zubereitungen dadurch erhältlich, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäßen O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe auf eine Temperatur innerhalb oder oberhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches bringt, und hernach auf Raumtemperatur abkühlt.

30 Erfindungsgemäße Zubereitungen haben eine niedrige Viskosität, sind versprühbar, eignen sich vorzüglich als Vehikel für verschiedenste Wirkstoffe, insbesondere lipidlösliche Wirkstoffe und zeichnen sich darüberhinaus durch vorzügliche Haut-, Haar- und Schleimhautverträglichkeit aus.

35 Zwar wird in der JP-A-Hei-06/262060 (gem. Patent Abstracts of Japan) eine solubilisierte Zubereitung beschrieben, welche beispielsweise Polyethylenglycolalkylether umfassen kann. Die Ölphase der offebarten Beispiele betrifft allerdings das leichtflüchtige Heptan, welches landläufig kaum als Ölkomponente, schon gar keine kosmetische oder pharmazeutische Ölkomponente angesehen werden kann. Die gemäß dieser Lehre gefertigten Mikroemulsionen können trotz des vorgetragenen Anspruches nicht als Kosmetika oder Pharmaka angesehen werden.

40 In der US-A-4,146,499 werden ferner Mikroemulsionen beschrieben, welche zwar ethoxylierte Rohstoffe enthalten, bei welcher allerdings die Ölphase typischerweise von solch unphysiologischen Bestandteile wie Benzol, Tetrachlormethan, Dichlormethan und Fluorchlorkohlenwasserstoffe dargestellt wird. Auch dieses Dokument des Standes der Technik konnte mithin nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen.

45 In der EP-B-490 053 werden Haarkurmittel in Form einer Mikroemulsion beschrieben, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zwischen 5,5 und 30 Gew.-% an Tensiden enthalten. Auch dieses Dokument des Standes der Technik konnte nicht den Weg zur vorliegenden Erfindung weisen

Vorteilhaft wird oder werden der polyethoxylierte bzw. polypropoxylerte bzw. polyethoxylierte und polypropoxylerte O/W-Emulgator oder die polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylierten O/W-Emulgatoren gewählt aus der Gruppe

50 - der Fettalkoholethoxylate der allgemeinen Formel R-O-(CH₂-CH₂-O)_n-H, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkenylrest und n eine Zahl von 10 bis 50 darstellen

- der ethoxylierten Wollwachsalkohole,

55 - der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel R-O-(CH₂-CH₂-O)_n-R', wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 10 bis 80 darstellen

- der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(CH₂-CH₂-O)_n-H, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest und n eine Zahl von 10 bis 40 darstellen,

- der veretherten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(CH₂-CH₂-O)_n-R', wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 10 bis 80 darstellen,

- der verestereten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(CH₂-CH₂-O)_n-C(O)-R', wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 10 bis 80 darstellen,

- der Polyethylenglycolglycerinfettsäureester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweiger Fettsäuren und einem Epoxylierungsgrad zwischen 3 und 50,

- der ethoxyierten Sorbitanester mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 100
- der Cholesterinethoxylate mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 3 und 50,
- der ethoxyierten Triglyceride mit einem Ethoxylierungsgrad zwischen 3 und 150,
- der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-COOH$ bzw. deren kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Salze, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 5 bis 30 darstellen,
- der Polyoxyethylensorbitoloffsäureester, basierend auf verzweigten oder unverzweigten Alkan- oder Alkensäuren und einen Ethoxylierungsgrad von 5 bis 100 aufweisend, beispielsweise vom Sorbeth-Typ,
- der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundeliegenden Säuren der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-SO_3-H$ mit kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Kationen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 1 bis 50 darstellen.
- der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest und n eine Zahl von 10 bis 80 darstellen,
- der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 10 bis 80 darstellen
- der propoxylierten Wollwachsalkohole,
- der veretherten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 10 bis 80 darstellen,
- der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-C(O)-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste und n eine Zahl von 10 bis 80 darstellen,
- der Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-H$, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest und n eine Zahl von 10 bis 80 darstellen,
- der Polypropylenglycerinfettsäureester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Fettsäuren und einem Propoxylierungsgrad zwischen 3 und 80
- der propoxylierten Sorbitanester mit einem Propoxylierungsgrad von 3 bis 100
- der Cholesterinpropoxylate mit einem Propoxylierungsgrad von 3 bis 100
- der propoxylierten Triglyceride mit einem Propoxylierungsgrad von 3 bis 100
- der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-CH_2-COOH$ bzw. deren kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Salze, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest und n eine Zahl von 3 bis 50 darstellen,
- der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundeliegenden Säuren der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH(CH_3)-O)_n-SO_3-H$ mit kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Kationen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 1 bis 50 darstellen,
- der Fettalkoholethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel $R-O-X_n-Y_m-H$, wobei X und Y nicht identisch sind und jeweils entweder eine Oxyethylengruppe oder eine Oxypropylengruppe und n und m unabhängig voneinander Zahlen von 5 bis 50 darstellen,
- der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel $R-O-X_n-Y_m-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste darstellen, wobei X und Y nicht identisch sind und jeweils entweder eine Oxyethylengruppe oder eine Oxypropylengruppe und n und m unabhängig voneinander Zahlen von 5 bis 100 darstellen,
- der veretherten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-X_n-Y_m-R'$, wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste darstellen, wobei X und Y nicht identisch sind und jeweils entweder eine Oxyethylengruppe oder eine Oxypropylengruppe und n und m unabhängig voneinander Zahlen von 5 bis 100 darstellen,
- der Fettsäureethoxylate/propoxylate der allgemeinen Formel $R-COO-X_n-Y_m-H$, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest, wobei X und Y nicht identisch sind und jeweils entweder eine Oxyethylengruppe oder eine Oxypropylengruppe und n und m unabhängig voneinander Zahlen von 5 bis 50 darstellen.

Insbesondere ist vorteilhaft, wenn der polyethoxylierte bzw. polypropoxylate bzw. polyethoxylierte und polypropoxylate O/W-Emulgator oder die polyethoxylierten bzw. polypropoxylierten bzw. polyethoxylierten und polypropoxylated O/W-Emulgatoren gewählt wird oder werden aus der Gruppe

- der Fettalkoholethoxylate der allgemeinen Formel $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 25 darstellen,
- der ethoxylierten Wollwachsalkohole mit HLB-Werten von 11 - 16, ganz besonders vorteilhaft mit mit HLB-Werten

von 14 - 16,

- der Polyethylenglycolether der allgemeinen Formel R-O-(CH₂-CH₂-O)_n-R', wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 40 darstellen,
- 5 - der Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(CH₂-CH₂-O)_n-H, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 30 darstellen,
- der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(CH₂-CH₂-O)_n-R', wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 50 darstellen,
- 10 - der veresterten Fettsäureethoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(CH₂-CH₂-O)_n-C(O)-R', wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 50 darstellen,
- der Polyethylenglycolglycerinfettsäureester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweiger Fettsäuren mit 6 bis 26 C-Atomen und einem Ethoxylierungsgrad zwischen 3 und 40
- 15 - der ethoxylierten Sorbitanester mit einem Ethoxylierungsgrad von 3 bis 30
- der Cholesterinethoxylate mit HLB-Werten von 11 - 16, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14 - 16
- der ethoxylierten Triglyceride mit HLB-Werten von 11 - 16, ganz besonders vorteilhaft mit mit HLB-Werten von 14 - 16
- 20 - der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel R-O-(CH₂-CH₂-O)_n-CH₂-COOH bzw. deren kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Salze, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 20 darstellen,
- der Polyoxyethylensorbitolfettsäureester, basierend auf verzweigten oder unverzweigten Alkan- oder Alkensäuren und einen Ethoxylierungsgrad von 10 bis 80 aufweisend, beispielsweise vom Sorbeth-Typ,
- 25 - der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundeliegenden Säuren der allgemeinen Formel R-O-(CH₂-CH₂-O)_n-SO₃-H mit kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Kationen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 3 bis 30 darstellen,
- der Fettalkoholpropoxylate der allgemeinen Formel R-O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-H, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 30 darstellen,
- 30 - der Polypropylenglycolether der allgemeinen Formel R-O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-R', wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 40 darstellen,
- der propoxylierten Wollwachsalkohole mit HLB-Werten von 11 - 16, ganz besonders vorteilhaft mit HLB-Werten von 14,5 - 15,5,
- 35 - der Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-H, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 40 darstellen,
- der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-R', wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 30 darstellen,
- 40 - der veresterten Fettsäurepropoxylate der allgemeinen Formel R-COO-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-C(O)-R', wobei R und R' unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkenylreste mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 50 darstellen,
- der Polypropylenglycolglycerinfettsäureester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweiger Fettsäuren mit 6 bis 26 C-Atomen und einem Propoxylierungsgrad zwischen 3 und 50
- der propoxylierten Sorbitanester mit einem Propoxylierungsgrad von 3 bis 80
- 45 - der Cholesterinpropoxylate mit HLB-Werten von 11 - 16, ganz besonders vorteilhaft mit mit HLB-Werten von 14,5 - 15,5
- der propoxylierten Triglyceride mit HLB-Werten von 11 - 16, ganz besonders vorteilhaft mit mit HLB-Werten von 14,5 - 15,5
- der Alkylethercarbonsäuren der allgemeinen Formel R-O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-CH₂-COOH bzw. deren kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Salze, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 10 bis 30 darstellen,
- 50 - der Alkylethersulfate bzw. die diesen Sulfaten zugrundeliegenden Säuren der allgemeinen Formel R-O-(CH₂-CH(CH₃)-O)_n-SO₃-H mit kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptablen Kationen, wobei R einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 5 - 30 C-Atomen und n eine Zahl von 1 bis 30 darstellen.

55

Erfindungsgemäß besonders vorteilhaft werden die eingesetzten polyethoxylierten bzw. polypropoxylateden bzw. polyethoxylierten und polypropoxylateden O/W-Emulgatoren gewählt aus der Gruppe der Substanzen mit HLB-Werten von 11 - 16, ganz besonders vorteilhaft mit mit HLB-Werten von 14 - 16, sofern die O/W-Emulgatoren gesättigte Reste

EP 0 820 758 A2

R und R' aufweisen. Weisen die O/W-Emulgatoren ungesättigte Reste R und/oder R' auf, oder liegen Isoalkylderivate vor, so kann der bevorzugte HLB-Wert solcher Emulgatoren auch niedriger oder darüber liegen.

Es ist von Vorteil, die Fettalkoholethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten Stearylalkohole, Cetylalkohole, Cetylstearylalkohole (Cetearylalkohole) zu wählen. Insbesondere bevorzugt sind:

- 5 Polyethylenglycol(13)stearylether (Steareth-13), Polyethylenglycol(14)stearylether (Steareth-14), Polyethylenglycol(15)stearylether (Steareth-15), Polyethylenglycol(16)stearylether (Steareth-16), Polyethylenglycol(17)stearylether (Steareth-17), Polyethylenglycol(18)stearylether (Steareth-18), Polyethylenglycol(19)stearylether (Steareth-19), Polyethylenglycol(20)stearylether (Steareth-20).
- 10 Polyethylenglycol(12)isostearylether (Isosteareth-12), Polyethylenglycol(13)isostearylether (Isosteareth-13), Polyethylenglycol(14)isostearylether (Isosteareth-14), Polyethylenglycol(15)isostearylether (Isosteareth-15), Polyethylenglycol(16)isostearylether (Isosteareth-16), Polyethylenglycol(17)isostearylether (Isosteareth-17), Polyethylenglycol(18)isostearylether (Isosteareth-18), Polyethylenglycol(19)isostearylether (Isosteareth-19), Polyethylenglycol(20)isostearylether (Isosteareth-20).
- 15 Polyethylenglycol(13)cetylether (Ceteth-13), Polyethylenglycol(14)cetylether (Ceteth-14), Polyethylenglycol(15)cetylether (Ceteth-15), Polyethylenglycol(16)cetylether (Ceteth-16), Polyethylenglycol(17)cetylether (Ceteth-17), Polyethylenglycol(18)cetylether (Ceteth-18), Polyethylenglycol(19)cetylether (Ceteth-19), Polyethylenglycol(20)cetylether (Ceteth-20).
- 20 Polyethylenglycol(13)isocetylether (Isoceteth-13), Polyethylenglycol(14)isocetylether (Isoceteth-14), Polyethylenglycol(15)isocetylether (Isoceteth-15), Polyethylenglycol(16)isocetylether (Isoceteth-16), Polyethylenglycol(17)isocetylether (Isoceteth-17), Polyethylenglycol(18)isocetylether (Isoceteth-18), Polyethylenglycol(19)isocetylether (Isoceteth-19), Polyethylenglycol(20)isocetylether (Isoceteth-20).
- 25 Polyethylenglycol(12)oleylether (Oleth-12), Polyethylenglycol(13)oleylether (Oleth-13), Polyethylenglycol(14)oleylether (Oleth-14), Polyethylenglycol(15)oleylether (Oleth-15), Polyethylenglycol(12)laurylether (Laureth-12), Polyethylenglycol(12)isolaurylether (Isolaureth-12).
- 30 Polyethylenglycol(13)cetylstearylether (Ceteareth-13), Polyethylenglycol(14)cetylstearylether (Ceteareth-14), Polyethylenglycol(15)cetylstearylether (Ceteareth-15), Polyethylenglycol(16)cetylstearylether (Ceteareth-16), Polyethylenglycol(17)cetylstearylether (Ceteareth-17), Polyethylenglycol(18)cetylstearylether (Ceteareth-18), Polyethylenglycol(19)cetylstearylether (Ceteareth-19), Polyethylenglycol(20)cetylstearylether (Ceteareth-20).
- 35 Es ist ferner von Vorteil, die Fettsäureethoxylate aus folgender Gruppe zu wählen:
- 30 Polyethylenglycol(20)stearat, Polyethylenglycol(21)stearat, Polyethylenglycol(22)stearat, Polyethylenglycol(23)stearat, Polyethylenglycol(24)stearat, Polyethylenglycol(25)stearat, Polyethylenglycol(12)isostearat, Polyethylenglycol(13)isostearat, Polyethylenglycol(14)isostearat, Polyethylenglycol(15)isostearat, Polyethylenglycol(16)isostearat, Polyethylenglycol(17)isostearat, Polyethylenglycol(18)isostearat, Polyethylenglycol(19)isostearat, Polyethylenglycol(20)isostearat, Polyethylenglycol(21)isostearat, Polyethylenglycol(22)isostearat, Polyethylenglycol(23)isostearat,
- 40 Polyethylenglycol(24)isostearat, Polyethylenglycol(25)isostearat, Polyethylenglycol(12)oleat, Polyethylenglycol(13)oleat, Polyethylenglycol(14)oleat, Polyethylenglycol(15)oleat, Polyethylenglycol(16)oleat, Polyethylenglycol(17)oleat, Polyethylenglycol(18)oleat, Polyethylenglycol(19)oleat, Polyethylenglycol(20)oleat.
- 45 Als ethoxylierte Alkylethercarbonsäure bzw. deren Salz kann vorteilhaft das Natriumlaureth-11-carboxylat verwendet werden.
- 50 Als Alkylethersulfat kann Natrium Laureth 1-4 sulfat vorteilhaft verwendet werden.
- 55 Als ethoxyliertes Cholesterinderivat kann vorteilhaft Polyethylenglycol(30)Cholesterylether verwendet werden. Auch Polyethylenglycol(25)Sojasterol hat sich bewährt.
- 60 Als ethoxylierte Triglyceride können vorteilhaft die Polyethylenglycol(60) Evening Primrose Glycerides verwendet werden (Evening Primrose = Nachtkerze).
- Weiterhin ist von Vorteil, die Polyethylenglycolglycerinfettsäureester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(21)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(22)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(23)glyceryllaurat, Polyethylenglycol(6)glycerylcaprat/caprinat, Polyethylenglycol(20)glyceryloleat, Polyethylenglycol(20)glyceryliso-stearat, Polyethylenglycol(18)glyceryloleat/cocoat zu wählen.
- 65 Es ist ebenfalls günstig, die Sorbitanester aus der Gruppe Polyethylenglycol(20)sorbitanmonolaurat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonoisostearat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonopalmitat, Polyethylenglycol(20)sorbitanmonooleat zu wählen.
- 70 Als facultative, dennoch erfundungsgemäß vorteilhafte W/O-Emulgatoren können eingesetzt werden: Fettalkohole mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, Monoglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkan-carbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Diglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkan-carbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Monoglycerinether gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Diglycerinether gesättigter und/oder

EP 0 820 758 A2

ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkohole einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen, Propylenglycolester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen sowie Sorbitanester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen.

5 Insbesondere vorteilhafte W/O-Emulgatoren sind Glycerylmonostearat, Glycerylmonoisostearat, Glycerylmonomyristat, Glycerylmonooleat, Diglycerylmonostearat, Diglycerylmonoisostearat, Propylenglycolmonostearat, Propylenglycolmonoisostearat, Propylenglycolmonocaprylat, Propylenglycolmonolaurat, Sorbitanmonoisostearat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonocaprylat, Sorbitanmonoisooleat, Saccharosedistearat, Cetylalkohol, Stearylalkohol, 10 Arachidylalkohol, Behenylalkohol, Isobehenylalkohol, Selachylalkohol, Chimylalkohol, Polyethylenglycol(2)stearylether (Steareth-2), Glycerylmonolaurat, Glycerylmonocaprinat, Glycerylmonocaprylat.

Die Ölphase der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 15 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, 20 Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z.B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silkonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 - 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

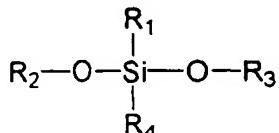
30 Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen. In solchen Fällen können die erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen auch gegebenenfalls als Mikrodispersionen fester Wachspartikel anfallen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

35 Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

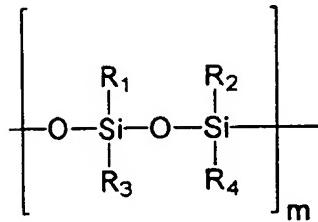
Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

40 Es wird allerdings bevorzugt, die Ölphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen aus der Gruppe der cyclischen und/oder linearen Silikone zu wählen. Diese können als Monomere vorliegen, welche in der Regel durch Strukturelemente charakterisiert sind wie folgt:



50 Als erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzenden linearen Silicone mit mehreren Siloxyleinheiten werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert wie folgt:

5

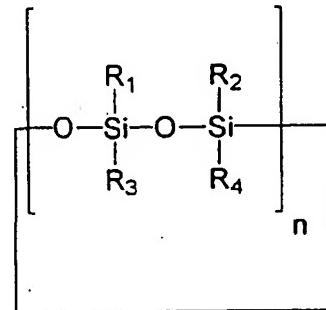


10

wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkyresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinernd durch die Reste R₁ - R₄ dargestellt sind (will sagen, daß die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig auf bis zu 4 beschränkt ist). m kann dabei Werte von 2 - 200.000 annehmen.

15 Solche erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzenden cyclischen Silicone werden im allgemeinen durch Strukturelemente charakterisiert wie folgt

20



25

wobei die Siliciumatome mit gleichen oder unterschiedlichen Alkyresten und/oder Arylresten substituiert werden können, welche hier verallgemeinernd durch die Reste R₁ - R₄ dargestellt sind (will sagen, daß die Anzahl der unterschiedlichen Reste nicht notwendig auf bis zu 4 beschränkt ist). n kann dabei Werte von 3/2 bis 20 annehmen. Gebrochene Werte für n berücksichtigen, daß ungeradzahlige Anzahlen von Siloxylgruppen im Cyclus vorhanden sein können.

30 Vorteilhaft wird Phenyltrimethicon als Siliconöl gewählt. Auch andere Silikonöle, beispielsweise Dimethicon, Phenylmethicon, Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan), Cetyltrimethicon, Behenoxydimethicon sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

35 Vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

40 Es ist aber auch vorteilhaft, Silikonöle ähnlicher Konstitution wie der vorstehend bezeichneten Verbindungen zu wählen, deren organische Seitenketten derivatisiert, beispielsweise polyethoxyliert und/oder polypropoxylert sind.

Dazu zählen beispielsweise Polysiloxan-polyalkyl-polyether-copolymere wie das Cetyl-Dimethicon-Copolyol, Das (Cetyl-Dimethicon-Copolyol (und) Polyglyceryl-4-Isostearat (und) Hexyllaurat)

45 Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Tenside können bevorzugt gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, sofern diese keine filmbildenden Eigenschaften besitzen, insbesondere Benzyltrialkylammoniumchloride oder - bromide, wie beispielsweise Benzyltrimethylstearylammnoniumchlorid, ferner Alkytrialkylammoniumsalze, beispielsweise beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniumethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imdazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethylidimethylaminoxide. Vorteilhaft sind insbesondere Cetyltrimethylammoniumsalze zu verwenden.

50 Es kann sich erfindungsgemäß als besonders vorteilhaft erweisen, wenn die Silikonöle in der Form derivatisiert sind, daß sie eine oder mehrere quaternäre Ammoniumgruppen in einer oder mehreren organischen Resten aufweisen, beispielsweise diquaternäre Polydimethyldioxane wie Quaternium-80 oder Dimethicon-propylbetaín und dergleichen mehr.

55 Erfindungsgemäße Zubereitungen können neben den erfindungsgemäß obligatorischen kationischen Tensiden auch anionische, nichtionische und/oder amphotere Tenside enthalten, beispielsweise herkömmliche Seifen, z.B. Fett-säuresalze des Natriums, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkan- und Alkylbenzolsulfonate, Sulfoacetate, Sulfobetaine,

EP 0 820 758 A2

Sarcosinate, Amidosulfobetaine, Sulfosuccinate, Sulfobernsteinsäurehalbester, Alkylethercarboxylate, Eiweiß-Fett-säure-Kondensate, Alkylbetaine und Amidobetaine, Fettsäurealkanolamide, Polyglycolether-Derivate.

Erfindungsgemäße Zubereitungen zur Haarpflege können auch gegebenenfalls vorteilhaft zur Reinigung der Haar und der Kopfhaut verwendet werden.

5 Kosmetische Zubereitungen, die kosmetische Reinigungszubereitungen für die Haare bzw. die Kopfhaut darstellen, können in flüssiger oder halbfester Form vorliegen, beispielsweise als Gele. Die Zubereitungen enthalten mindestens eine kationische oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus. Sie können ferner gewünschtenfalls anionisch, nicht-ionische und/oder amphotere oberflächenaktive Substanzen oder Gemische daraus, gegebenenfalls Elektrolyte und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann bevorzugt in einer Konzentration zwischen 1 und 30 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. enthalten

10 Kosmetische Zubereitungen, die ein Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise zusätzlich mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz oder Gemische daraus, gegebenenfalls Elektrolyte und Hilfsmittel, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden. Die oberflächenaktive Substanz kann bevorzugt in einer Konzentration zwischen 0,1 und 5 Gew.-% in den Reinigungszubereitungen vorliegen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

15 Die erfundungsgemäßen für die Reinigung des Haares bzw. der Kopfhaut vorgesehenen Zubereitungen enthalten außer den vorgenannten Tensiden Wasser und gegebenenfalls die in der Kosmetik üblichen Zusatzstoffe, beispielsweise Parfüm, Verdicker, Farbstoffe, Desodorantien, antimikrobielle Stoffe, rückfettende Agentien, Komplexierungs- und Sequestrierungsgentien, Perlglanzagentien, Pflanzenextrakte, Vitamine, Wirkstoffe und dergleichen.

20 Die erfundungsgemäßen Zubereitungen haben, trotz ihres Ölgehaltes, in erstaunlicher Weise sehr gute Schaum-entwicklung, hohe Reinigungskraft und wirken in hohem Maße regenerierend in bezug auf den allgemeinen Hautzu-stand. Insbesondere wirken die erfundungsgemäßen Zubereitungen hautglättend, vermindern das Trockenheitsgefühl der Haut und machen die Haut geschmeidig.

25 Derartige Ausführungsfomren der erfundungsgemäßen Zubereitungen pflegen durch Umwelteinflüsse geschädigtes oder strapaziertes Haar bzw. beugen solchen Umwelteinflüssen vor. Ferner verleihen die erfundungsgemäßen Zubereitungen der Haartracht lockere Fülle und Festigkeit, ohne klebrig zu wirken. Sie dienen der Erhöhung der Haarfülle, zur Verbesserung des Haarbody's und des Haervolumens sowie des Haltes der Haartracht.

30 Die Herstellung der erfundungsgemäßen Mikroemulsionen erfolgt vorteilhaft dergestalt, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfundungsgemäßen O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe, welche unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches eine O/W-Emulsion bilden, auf eine Temperatur oberhalb oder innerhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches bringt, und die gebildete Mikroemulsion hernach auf Raumtemperatur abkühlt. Dies geschieht bevorzugt unter Röhren.

35 Es ist jeweils möglich, auf einen Homogenisierungsschritt zu verzichten.

Als vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung wird ebenfalls angesehen ein Verfahren zur Herstellung von O/W-Mikroemulsionen, welche umfassen:

- 40 (1) eine Wasserphase, gewünschtenfalls umfassend übliche, in Wasser lösliche oder dispergierbare Substanzen,
(2) eine Ölphase, welche gewünschtenfalls übliche, in dieser Ölphase lösliche oder dispergierbare Substanzen umfaßt,
45 (3) einen oder mehrere polyethoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder einen oder mehrere polypropoxylerte O/W-Emulgatoren und/oder einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylerte O/W-Emulgatoren,
(4) gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren
(5) mindestens ein kationisches Tensid, welches keine filmbildenden Eigenschaften besitzt,
dadurch gekennzeichnet, daß

- 50 (a) die Anfangskonzentrationen der Ölphase, der Wasserphase und gewünschtenfalls eines oder mehrerer W/O-Emulgatoren gewählt werden und diese Bestandteile zueinander gegeben werden,
(b) die Anfangskonzentration des oder der O/W-Emulgatoren, welche auch gegebenenfalls gleich Null sein kann, gewählt wird und dieser oder diese O/W-Emulgatoren zu dem in (a) erhaltenen Gemisch gegeben werden
(c) wobei das in (b) erwähnte Gemisch eine Ausgangstemperatur besitzt
(d) das in (b) erwähnte Gemisch durch geeignete Variation mindestens eines Parameters, gewählt aus der Gruppe Temperatur und der Konzentration bzw. Konzentrationen mindestens eines der gewählten Emulgatoren und/oder der Ölphase und/oder der Wasserphase, das so gebildete Gemisch den Phaseninversionsbereich zwischen W/O-Emulsionen und O/W-Emulsionen durchläuft und in den Bereich gebracht wird, wo das Gemisch als O/W-Emulsion bzw. O/W-Mikroemulsion vorliegt.

EP 0 820 758 A2

(e) das in (d) erhaltene Gemisch sodann gegebenenfalls weiteren Aufbereitungsschritten unterworfen wird.

Erfindungsgemäß gleichermaßen vorteilhaft sind Verfahren, bei welchen die Variation des Parameters oder der Parameter darin besteht, daß

- 5 (d1) bei vorgegebener Konzentration des O/W-Emulgators bzw. der Vielzahl an O/W-Emulgatoren sowie der Wasserphase und der Ölphase die Temperatur des Gemisches variiert wird, bzw. daß
 (d2) bei vorgegebener Temperatur die Konzentration mindestens eines O/W-Emulgators, bzw. daß
 10 (d3) bei vorgegebener Temperatur und vorgegebener Konzentration mindestens eines O/W-Emulgators, die Konzentration der Ölphase und oder die Konzentration der Wasserphase variiert wird.

Es kann erfindungsgemäß gegebenenfalls bevorzugt sein, mehrere Parameter gleichzeitig oder nacheinander zu variieren.

- 15 Erfindungsgemäß können vorteilhafte haarpflegenden Zubereitungen erhalten werden, wenn der Anteil der polyethoxylierten bzw. der polypropoxylerten bzw. der polyethoxylierten und polypropoxylerten Emulgatoren unter 1,5 Gew.-%, insbesondere unter 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung liegt, und weniger als 0,5 Gew.-% an einem oder mehreren kationischen Tensiden vorliegen.

20 In Fig. 1 wird eine stark vereinfachte Darstellung eines Phasendiagrammes wiedergegeben. Der variable Parameter P wird gegen die Temperatur θ als zweite Variable aufgetragen. P stellt dabei einen Konzentrationsparameter dar, entweder den Anteil der Ölphase, den Anteil der Wasserphase oder die Konzentration eines Emulgators oder eines Emulgatorgemisches. Für erfindungsgemäße Systeme gilt dabei, daß bei niedrigeren Temperaturen eine O/W-Emulsion vorliegt und bei Erhöhung der Temperatur der Phaseninversionsbereich durchlaufen werden kann. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur werden W/O-Emulsionen beobachtet. Die Struktur des Systems im Phaseninversionsbereich ist dem Anschein nach nicht kritisch für die vorliegende Erfindung. Denkbar ist beispielsweise, daß im Phaseninversionsbereich lamellare Phasen, bikontinuierliche Phasen, kubische, hexagonale bzw. invers hexagonale Phasen vorliegen, auch daß der Phaseninversionsbereich aus mehreren gleichartigen oder mehr oder weniger unterschiedlichen Phasen zusammengesetzt ist.

25 Der Phaseninversionsbereich läßt sich mathematisch darstellen als Punktmenge innerhalb des geradlinigen Koordinatensystems Σ , welches durch die Größen Temperatur, der Konzentration eines geeigneten Emulgators bzw. eines Emulgatorgemisches in der Zubereitung sowie die jeweiligen Konzentrationen der Ölphase und der Wasserphase gebildet wird, gemäß:

$$\Sigma = \{O, \theta, m, H, W\},$$

35 mit

- O - Koordinatenursprung
- θ - Temperatur
- m - Konzentration des Emulgators/Emulgatorenemisches
- 40 H - Konzentration der Ölphase
- W - Konzentration der Wasserphase

Dabei muß genaugenommen natürlich in einem mehrkomponentigen Emulgatorenemisystem der Beitrag m_i jedes einzelnen Emulgators zur Gesamtfunktion berücksichtigt werden, was bei einem i-komponentigen Emulgatorenemisystem zur Beziehung

$$\Sigma = \{O, \theta, m_1, m_2, \dots, m_i, H, W\} \text{ führt}$$

Der Phaseninversionsbereich Φ stellt dabei im mathematischen Sinne ein zusammenhängendes Gebiet oder eine 50 Vielzahl zusammenhängender Gebiete innerhalb des Koordinatensystems Σ dar. Φ repräsentiert die Gesamtmenge der Koordinatenpunkte $K(\theta, a, m_1, m_2, \dots, m_i, H, W)$, welche erfindungsgemäß Gemische aus Wasserphase der Konzentration W, Ölphase der Konzentration H, i erfindungsgemäßen Emulgatoren der Konzentration m_i bei der Temperatur θ bestimmen, und für welche gilt, daß beim Übergang von einer Koordinate $K_1 \notin \Phi$ zu einer Koordinate $K_2 \in \Phi$ Phaseninversion eintritt, wie in Fig. 2 beschrieben.

55 Unerheblich ist dabei, ob der Phaseninversionsbereich eines gegebenen Systems ein einziges zusammenhängendes ($i + 3$)-dimensionalen Gebiet darstellt oder aus mehreren zusammenhängenden, aber voneinander getrennten solchen Gebieten besteht, also mehreren Phaseninversionsbereichen eines gegebenen Systems entsprechend. Im Rahmen der hiermit vorgelegten Offenbarung wird daher stets verallgemeinernd von „dem“ oder „einem“ Phaseninver-

EP 0 820 758 A2

sionsbereich gesprochen, auch bei Vorliegen zweier oder mehrerer voneinander getrennter solcher Bereiche.

Als variable Koordinaten in Fig.2 werden Temperatur θ und die der vorgeschilderte Konzentrationsparameter P angegeben, wobei offengelassen bleiben kann, um welchen speziellen Konzentrationsparameter es sich handelt. Beim Übergang von K_1 nach K_2 wird lediglich die Temperatur erhöht, die anderen Variablen werden konstant gehalten.

Unter den erfindungsgemäßen Bedingungen ist dieser Prozeß nicht reversibel, d.h., kehrt das System von der Koordinate $K_2 \notin \Phi$ wieder zur Koordinate $K_1 \notin \Phi$ zurück, können erfindungsgemäß transparente O/W-Mikroemulsionen erhalten werden.

Die Praxis der Herstellung einer erfindungsgemäßen Mikroemulsion besteht demgemäß vorteilhaft darin, nach Auswahl geeigneter Rohstoffe, d.h., Wasser- und Ölphase, ein oder mehrere erfindungsgemäß verwendete O/W-Emulgatoren, letzterer oder letztere vorliegend in Konzentrationen, bei welchen Phaseninversion für das gegebene Gemisch möglich ist, und gegebenenfalls weitere Substanzen, die Einzelkomponenten unter Rühren zusammenzugeben, durch Erhöhung der Temperatur des Gemisches Phaseninversion herbeizuführen, hernach unter fortwährendem Rühren das Gemisch auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen.

Es ist dabei aber auch möglich, mehrere Parameter zugleich zu variieren, wie in Fig.3 angezeigt. In Fig. 3 wird die Konzentration der Wasserphase gegen die Temperatur aufgetragen. Ausgehend von der Koordinate $K_1 \notin \Phi$ können durch Erhöhung der Temperatur, unter Beibehaltung aller anderen Parameter, die Koordinaten $K_2 \notin \Phi$ und $K_4 \notin \Phi$ erreicht werden bzw. $K_3 \notin \Phi$. Ausgehend von den Koordinaten K_3 und K_4 können durch Senken der Temperatur, unter Beibehaltung aller anderen Parameter, zurück zur Koordinate K_1 erfindungsgemäß O/W-Mikroemulsionen erhalten werden.

Ausgehend von den Koordinaten K_3 und K_4 kann durch Senken der Temperatur, und durch zusätzliche Variation der Konzentration der Ölphase, in Fig.3 durch Zugabe von Wasser, die Koordinate K_5 erreicht und können erfindungsgemäß O/W-Mikroemulsionen erhalten werden.

Es ist angesichts der Fig. 3 konsequent, daß, ausgehend von der Koordinate K_4 , obwohl dieser außerhalb des Phaseninversionsbereiches befindlich ist, Systeme erhalten werden können, ähnlich denen, die von K_3 ausgehen, da ja auch ausgehend von K_4 bei Senkung der Temperatur der Phaseninversionsbereich zwangsläufig durchschritten werden muß.

Auch ausgehend von der Koordinate K_1 kann durch Variation der Konzentration der Wasserphase, also beispielsweise durch Zugabe von Wasser, wie in Fig. 3 aufgeführt, die Koordinate K_5 erreicht und können erfindungsgemäß O/W-Mikroemulsionen erhalten werden. Dazu muß allerdings vorausgeschickt werden, daß in diesem Falle bereits eine erfindungsgemäß O/W-Mikroemulsion, gewissermaßen als Konzentrat, vorliegen muß, welches dann durch Verdünnen zu einer erfindungsgemäß O/W-Mikroemulsion veränderter Zusammensetzung umgesetzt wird.

Es war jedoch nach allem erstaunlich und verfügt daher über eigenständige erforderliche Tätigkeit, daß auch ausgehend von der Koordinate K_2 , welche außerhalb des Phaseninversionsbereiches liegt, sei es bei einfacher Variation der Temperatur zurück zur Koordinate K_1 oder zusätzlicher Variation der Konzentration der Ölphase, also beispielsweise durch zusätzliches Verdünnen mit einer Wasserphase zur Koordinate K_5 , erfindungsgemäß O/W-Mikroemulsionen erhältlich sind, ohne daß Phaseninversion durchlaufen wird. Dies geschieht vorteilhaft auf die Weise, daß ein Gemisch aus den Grundkomponenten, umfassend Wasserphase, Ölphase, einen oder mehrere der erfindungsgemäß verwendeten O/W-Emulgatoren, gewünschtenfalls einen oder mehrere W/O-Emulgatoren, sowie gewünschtenfalls weitere Hilfs-, Zusatz- und/oder Wirkstoffe, welche unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches eine O/W-Emulsion bilden, auf eine Temperatur bringt,

- bei welcher die in der Ölphase löslichen Komponenten entweder gelöst oder zumindest in geschmolzenem Zustand vorliegen
- und welche mindestens der Schmelztemperatur der höchstschmelzenden, nicht in gelöstem Zustand vorliegenden Ölkomponente entspricht,
- welche unterhalb des Phaseninversionstemperaturbereiches des Systems liegt,

und die entstandene O/W-Emulsion unter Bildung einer O/W-Mikroemulsion hernach auf Raumtemperatur abkühlt. Dies geschieht bevorzugt unter Rühren.

Dieses erfindungsgemäß Verfahren ist besonders gut geeignet, wenn den erfindungsgemäß O/W-Mikroemulsionen wärmeempfindliche oder leichtflüchtige Substanzen einverlebt werden sollen. Darüberhinaus ist dieses bei relativ niedrigen Temperaturen durchzuführende Verfahren gegenüber üblichen Verfahren energiesparend.

In Fig. 4 wird der Fall beschrieben, in welchem in der Koordinate L_1 zunächst kein erfindungsgemäß O/W-Emulgator vorliegt, und in welchem das System durch Erhöhen der Temperatur auf eine Koordinate $L_3 \notin \Phi$ oder auf eine Koordinate $L_2 \notin \Phi$ gebracht wird. Selbstverständlich kann die Koordinate L_2 auch durch Abkühlen eines in der Koordinate L_3 vorliegenden Systems erreicht werden. Die Koordinaten L_2 und L_3 , in denen beispielsweise W/O-Emulsionen vorliegen können, unterscheiden sich prinzipiell lediglich dadurch, daß die L_3 zugeordnete Temperatur höher ist als jede Temperatur, die dem Phaseninversionstemperaturbereiche zugeordnet werden kann.

EP 0 820 758 A2

Die Gegenwart eines zusätzlichen W/O-Emulgators für Systeme, die in Fig. 4 symbolisiert werden, ist nicht unbedingt erforderlich, allerdings vorteilhaft. Zugabe eines erfindungsgemäßen O/W-Emulgators oder mehrerer solcher Emulgatoren in den Koordinaten L₂ oder L₃, bei Senkung der Temperatur, befördert das System zur Koordinate L₄, bei welcher dann eine erfindungsgemäße O/W-Mikroemulsion vorliegt.

5 Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht demgemäß darin, nach der Auswahl geeigneter Rohstoffe, d.h., Wasser- und Ölphase und gegebenenfalls weitere Substanzen, die Einzelkomponenten unter Röhren auf eine Temperatur zu bringen, bei welcher Phaseninversion für das gegebene Gemisch möglich ist, und durch Zugabe des erfindungsgemäß verwendeten O/W-Emulgators oder der erfindungsgemäß verwendeten O/W-Emulgatoren zum Gemisch Phaseninversion herbeizuführen, hernach unter fortwährendem Röhren das Gemisch
10 auf Raumtemperatur abkühlen zu lassen.

Es übersteigt nicht das Können des Fachmannes, durch einfache Versuche den geeigneten Temperaturbereich zu ermitteln, innerhalb dessen ein gegebenes Gemisch Phaseninversion durchlaufen kann. Überlicherweise ist dieser Temperaturbereich zwischen 70 und 95° C zu wählen, kann im Einzelfalle auch darüber oder darunter angesiedelt sein.

In der Praxis ist möglich und gegebenenfalls sogar vorteilhaft, bei der Herstellung einer erfindungsgemäßen Mikroemulsion den Temperaturbereich, der dem Phaseninversionsbereich zugeordnet werden kann, auch zu übersteigen, da beim Abkühlen auf Raumtemperatur dieser Bereich dann zwangsläufig durchlaufen wird.

Der Zusatz von Elektrolyten bewirkt eine Veränderung des Löslichkeitsverhaltens eines hydrophilen Emulgators. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen enthalten daher vorteihatt Elektrolyte, insbesondere eines oder mehrere Salze mit folgenden Anionen: Chloride, ferner anorganische Oxo-Element-Anionen, von diesen insbesondere Sulfate,
20 Carbonate, Phosphate, Borate und Aluminate. Auch auf organischen Anionen basierende Elektrolyte können vorteilhaft verwendet werden, beispielsweise Lactate, Acetate, Benzoate, Propionate, Tartrate, Citrate und andere mehr. Vergleichbare Effekte sind auch durch Ethyldiamintetraässigsäure und deren Salze zu erzielen.

Als Kationen der Salze werden bevorzugt Ammonium-, Alkylammonium-, Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Magnesium-, Eisen- bzw. Zinkionen verwendet. Es bedarf an sich keiner Erwähnung, daß in Kosmetika nur physiologisch unbedenkliche Elektrolyte verwendet werden sollten. Spezielle medizinische Anwendungen der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen können andererseits, wenigstens grundsätzlich, die Verwendung von Elektrolyten bedingen, welche nicht ohne ärztliche Aufsicht verwendet werden sollten.

Besonders bevorzugt sind Kaliumchlorid, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Mischungen daraus. Ebenfalls vorteilhaft sind Salzmischungen wie sie im natürlichen Salz vom Toten Meer auftreten.

30 Die Konzentration des oder der Elektrolyte sollte etwa 0,1 - 10,0 Gew.-%, besonders vorteilhaft etwa 0,3 - 8,0 Gew.% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in Form von Aérosolen, also aus Aérosolbehältern, Quetschflaschen oder durch eine Pumpvorrichtung versprühbaren Präparaten vorliegen oder in Form von mittels Roll-on-Vorrangungen auftragbaren flüssigen Zusammensetzungen, jedoch auch in Form von aus normalen Flaschen und Behältern auftragbaren Mikroemulsionen.

Als Treibmittel für erfindungsgemäße, aus Aérosolbehältern versprühbare kosmetische Desodorantien sind die üblichen bekannten leichtflüchtigen, verflüssigten Treibmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe (Propan, Butan, Isobutan) geeignet, die allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden können. Auch Druckluft ist vorteilhaft zu verwenden.

40 Natürlich weiß der Fachmann, daß es an sich nichttoxische Treibgase gibt, die grundsätzlich für die vorliegende Erfindung geeignet wären, auf die aber dennoch wegen bedenklicher Wirkung auf die Umwelt oder sonstiger Begleitumstände verzichtet werden sollte, insbesondere Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW).

Es hat sich darüberhinaus in überraschender Weise herausgestellt, daß bei der Verwendung von in der Ölphase löslichen Treibmitteln, also beispielsweise üblichen Propan-Butan-Gemischen, die erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen nicht einfach als Aérosoltröpfchen versprüht werden, sondern sich zu feinblasigen, reichhaltigen Schäumen entwickeln, sobald solche mit solchen Treibmitteln beladenen Systeme Druckentspannung erfahren.

Solche nachschäumenden Zubereitungen werden daher ebenfalls als vorteilhafte Verkörperungen der vorliegenden Erfundung mit eigenständiger erfiederischer Tätigkeit angesehen.

Bei der Verwendung von in der Ölphase unlöslichen Treibmitteln werden die erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen als Aérosoltröpfchen versprührt.

Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ zu verwendende Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden. Es ist dabei vorteilhaft, Antioxidantien als einzige Wirkstoffklasse zu verwenden, etwa dann, wenn eine kosmetische oder dermatologische Anwendung im Vordergrunde steht wie die Bekämpfung der oxidativen Beanspruchung der Haut. Es ist aber auch günstig, die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen mit einem Gehalt an einem oder mehreren Antioxidantien zu versehen, wenn die Zubereitungen einem anderen Zwecke dienen sollen, z.B. als Desodorantien oder Sonnenschutzmittel.

Besonders vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus

Aminosäuren (z.B. Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl - und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinderivatverbindungen (z.B. Buthioninsulfroxime, Homocysteinsulfroxim, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptahioninsulfroxim) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, α -Hydroxy-palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxsäuren (z.B. Zitronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Chlorogensäure, Kaffeesäure, Galienextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitate, Mg - Ascorbylphosphate, Ascorbylaceate), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin E - acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin A - palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoëharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Ferulasäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophonen, Harnsäure und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 - 20 Gew.-%, insbesondere 1 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Es ist dem Fachmann natürlich bekannt, daß anspruchsvolle kosmetische Zubereitungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Darunter zählen beispielsweise Konsistenzgeber, Füllstoffe, Parfum, Farbstoffe, Emulgatoren, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren, Insekten-repellentien, Alkohol, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen usw.

Wenn es gewünscht wird, kann die Wasserphase der erfindungsgemäßen O/W-Mikroemulsionen auch Verdicker enthalten, so daß die Gesamtzubereitung gelartig erscheint und als Mikroemulsionsgel aufzufassen ist: Als geeignete Verdicker haben sich beispielsweise Carragheenan bzw. PEG-4-Rapeseedamide sowie Laureth-2 amid MEA herausgestellt.

Erfindungsgemäß können Wirkstoffe auch sehr vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der lipophilen Wirkstoffe, insbesondere aus folgender Gruppe:

Acetylsalicylsäure, Atropin, Azulen, Hydrocortison und dessen Derivate, z.B. Hydrocortison-17-valerat, Vitamine, z.B. Ascorbinsäure und deren Derivate, Vitamine der B- und D-Reihe, sehr günstig das Vitamin B₁, das Vitamin B₁₂ das Vitamin D₁, aber auch Bisabolol, ungesättigte Fettsäuren, namentlich die essentiellen Fettsäuren (oft auch Vitamin F genannt), insbesondere die gamma-Linolensäure, Ölsäure, Eicosapentaënsäure, Docosahexaënsäure und deren Derivate, Chloramphenicol, Coffein, Prostaglandine, Thymol, Campher, Extrakte oder andere Produkte pflanzlicher und tierischer Herkunft, z.B. Nachtkerzenöl, Borretschöl oder Johannisbeerkernöl, Fischöle, Lebertran aber auch Ceramide und ceramidähnliche Verbindungen und so weiter.

Obgleich selbstverständlich auch die Verwendung hydrophiler Wirkstoffe erfindungsgemäß begünstigt ist, ist ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen, daß die hohe Anzahl feinstzerteilter Tröpfchen gerade öllösliche bzw. lipophile Wirkstoffe mit besonders großer Wirksamkeit biologisch verfügbar macht.

Vorteilhaft ist es auch, die Wirkstoffe aus der Gruppe der rückfettenden Substanzen zu wählen, beispielsweise Purcellinöl, Eucerit® und Neocerit®.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Viruzide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, entzündungshemmende Substanzen, Medikamente, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel.

Insbesondere vorteilhaft werden Gemische der vorstehend genannten Lösungsmittel verwendet.

Als weitere Bestandteile können verwendet werden Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fetalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren, Alkohole, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen.

EP 0 820 758 A2

Beispiel 1:	
	Gew.-%
5	Isoceteth-20 0,80
	Glycerylisostearat 0,40
10	Phenyl Trimethicon 0,50
	Cetrimoniumchlorid 0,35
	Parfüm u. Konservierungsmittel q.s.
15	Wasser ad 100,00

Beispiel 2:	
	Gew.-%
20	Glycerylisostearat 0,33
	Isoceteth-15 0,93
25	Ocytylisostearat 0,60
	Cyclomethicon 1,20
	Cetrimoniumchlorid 0,40
30	Parfüm u. Konservierungsmittel q.s.
	Wasser ad 100,00

Beispiel 3:	
	Gew.-%
35	Sorbitanmonoisostearat 0,42
40	Isoceteth-15 0,84
	Isotridecylisononanoat 0,60
45	Cyclomethicon 1,20
	Cetrimoniumchlorid 0,40
50	Parfüm u. Konservierungsmittel q.s.
	Wasser ad 100,00

EP 0 820 758 A2

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Beispiel 4:	
Diglycerylmonoisostearat	0,42
Isoceteth-15	0,84
Isotridecylisononanoat	0,60
Cyclomethicon	1,20
Cetrimoniumchlorid	0,40
Parfüm u. Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 5:	
	Gew.-%
Glycerylisostearat	0,44
PEG-60-Evening Primrose Glyceride	0,87
Isotridecylisononanoat	0,60
Cyclomethicon	1,20
Cetrimoniumchlorid	0,45
Propylenglycol	0,55
Parfüm u. Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 6:	
	Gew.-%
Glycerylslaurat	0,83
Laureth-11-carboxylsäure (90%)	0,68
Cetearylisononanoat	0,32
Cyclomethicon	0,63
Cetrimoniumchlorid	0,40
Parfüm u. Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

55

EP 0 820 758 A2

Beispiel 7:	
	Gew.-%
5	Glycerylisostearat 0,44
	PEG-20-stearat 0,87
10	Isotridecylisononanoat 0,60
	Cyclomethicon 0,61
15	Cetrimoniumchlorid 0,38
	Parfüm u. Konservierungsmittel q.s.
	Wasser ad 100,00

Beispiel 8:	
	Gew.-%
20	Glycerylisostearat 0,44
	Ceteareth-15 0,87
25	Caprylic/Capric/Triglyceride 0,60
	Cyclomethicon 0,80
	Cetrimoniumchlorid 0,40
30	Parfüm u. Konservierungsmittel q.s.
	Wasser ad 100,00

Beispiel 9:	
	Gew.-%
40	Glycerylisostearat 0,34
	Ceteareth-15 0,77
45	Dicaprylether 0,80
	Cetrimoniumchlorid 0,40
	Parfüm u. Konservierungsmittel q.s.
	Wasser ad 100,00

EP 0 820 758 A2

Beispiel 10:	
	Gew.-%
Diglycerinmonoisostearat	0,28
Ceteareth-15	0,76
Paraffinum liquidum	0,70
Cetrimoniumchlorid	0,35
Parfüm u. Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Beispiel 11:	
	Gew.-%
Diglycerinmonoisostearat	0,28
Ceteareth-15	0,82
Octyldodecanol	0,80
Cetrimoniumchlorid	0,35
Parfüm u. Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

Beispiel 12:	
	Gew.-%
PEG-6 Caprylsäure/Caprinsäureglyceride	0,87
Isotridecylisononanoat	0,30
Cyclomethicon	0,61
Cetrimoniumchlorid	0,35
Parfüm u. Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100,00

55

Beispiel 13:	
	Gew.-%
5	Glycerylisostearat 0,44
	Isotridecylisononanoat 0,30
10	PEG-20-Glycerylisostearat 0,87
	Cyclomethicon 0,60
15	Cetrimoniumchloride 0,40
	Parfüm u. Konservierungsmittel q.s.
	Wasser ad 100,00

Patentansprüche

1. Haarpflegezubereitungen in Form einer transparenten oder transluzenten Mikroemulsion vom Typ Öl-in-Wasser,

- 20 - umfassend eine Ölphase, und eine Wasserphase
- enthaltend:
 - 25 einen oder mehrere polyethoxylierte O/W-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polypropoxylerte O/W-Emulgatoren und/oder
 - einen oder mehrere polyethoxylierte und polypropoxylerte O/W-Emulgatoren,
- gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren
- ferner enthaltend mindestens ein kationisches Tensid, gewählt aus der Gruppe der Tenside, welche keine filmbildenden Eigenschaften besitzen
- 30 - einen Emulgatorgehalt kleiner als 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion, aufweisend.

2. Verwendung von Zubereitungen nach Anspruch 1 zur Erhöhung der Haarfülle, zur Verbesserung des Haarbody's und des Haaervolumens sowie des Haltes der Haartracht.

- 35 3. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase gewählt wird aus der Gruppe der Silkonöle, insbesondere aus der Gruppe Phenyltrimethicon, Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan), ferner aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, sowie Mischungen aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.
- 40 4. Zubereitungen nach Anspruch 1 oder Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die kationischen Tenside gewählt werden aus der Gruppe der quaternären Ammoniumverbindungen, sofern diese keine filmbildenden Eigenschaften besitzen, insbesondere Benzylalkylammoniumchloride oder -bromide, wie beispielsweise Benzyldimethylstearylammnoniumchlorid, ferner Alkyldialkylammoniumsalze, beispielsweise beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid oder -bromid, Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchloride oder -bromide, Dialkyldimethylammoniumchloride oder -bromide, Alkylamidethyltrimethylammoniummethersulfate, Alkylpyridiniumsalze, beispielsweise Lauryl- oder Cetylpyrimidiniumchlorid, Imidazolinderivate und Verbindungen mit kationischem Charakter wie Aminoxide, beispielsweise Alkyldimethylaminoxide oder Alkylaminoethyldimethylaminoxide.

50

Fig. 1

W/O-Emulsionen

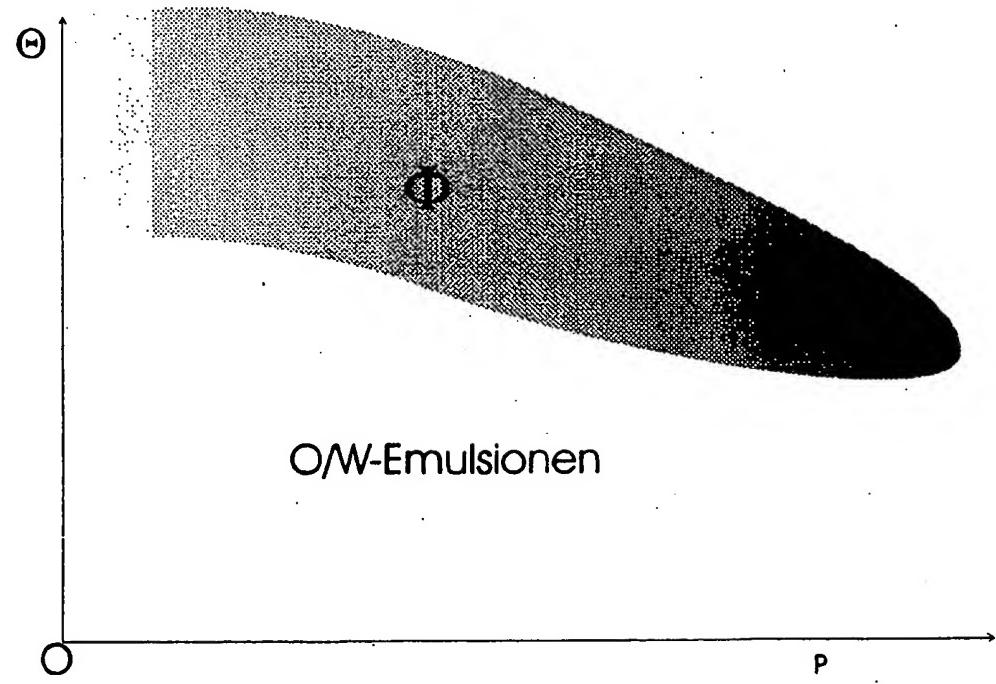


Fig. 2

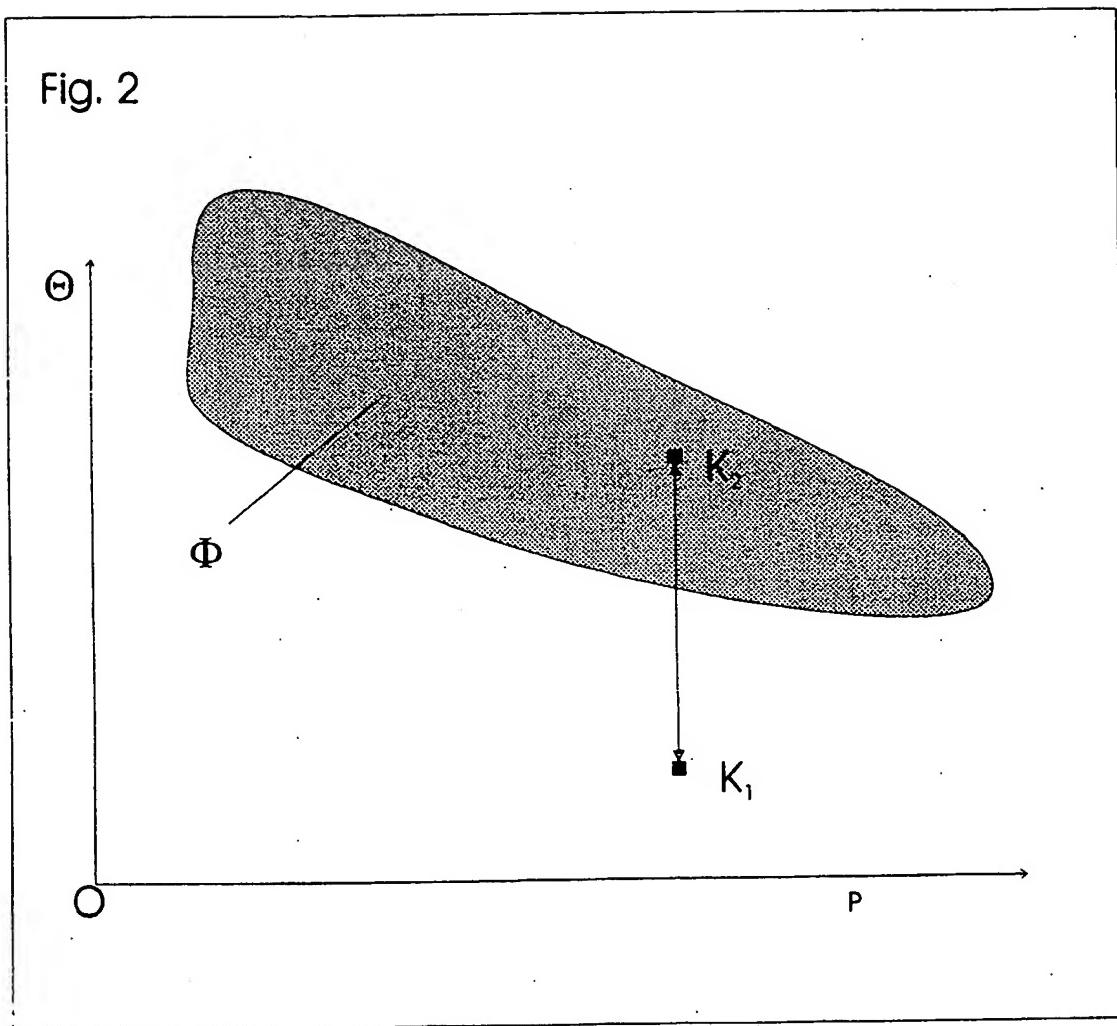
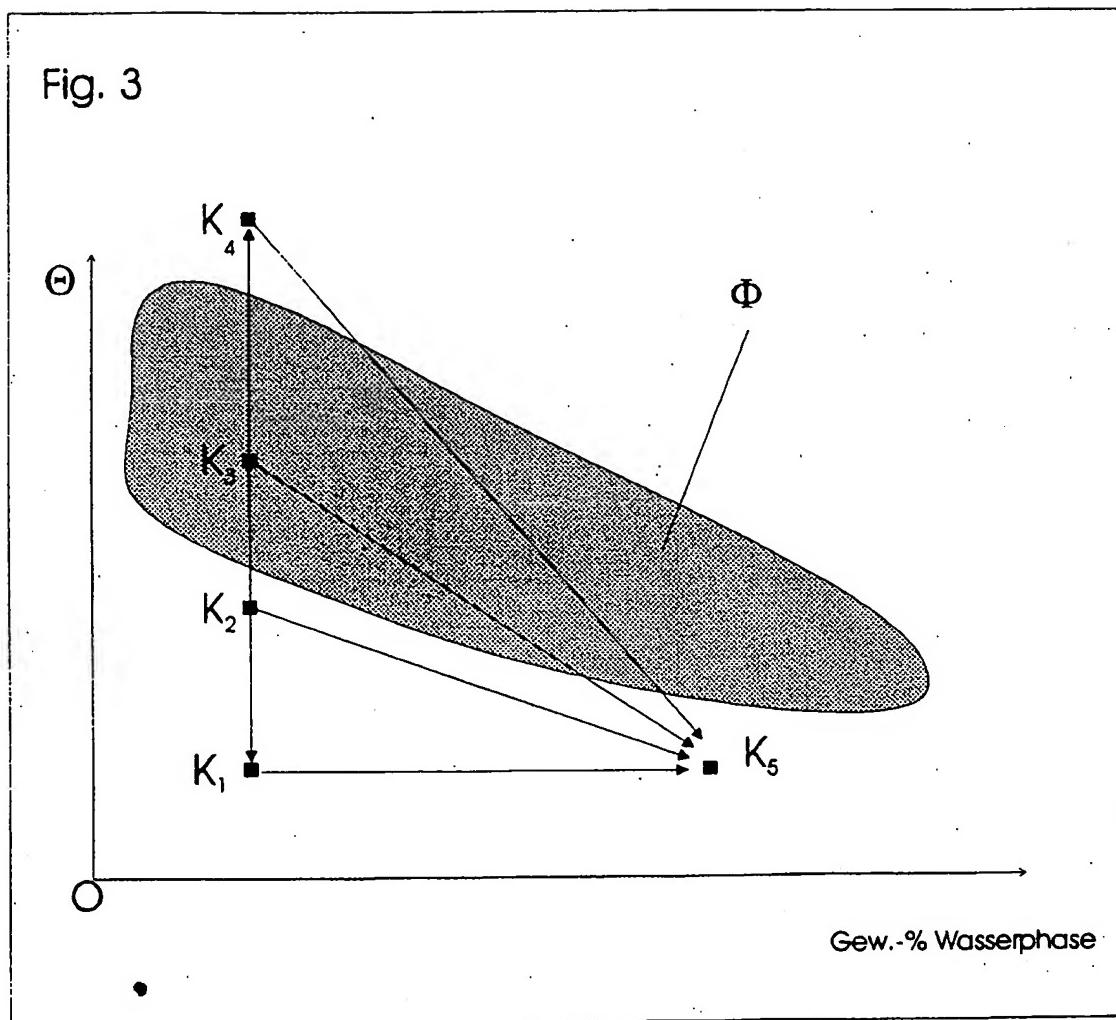
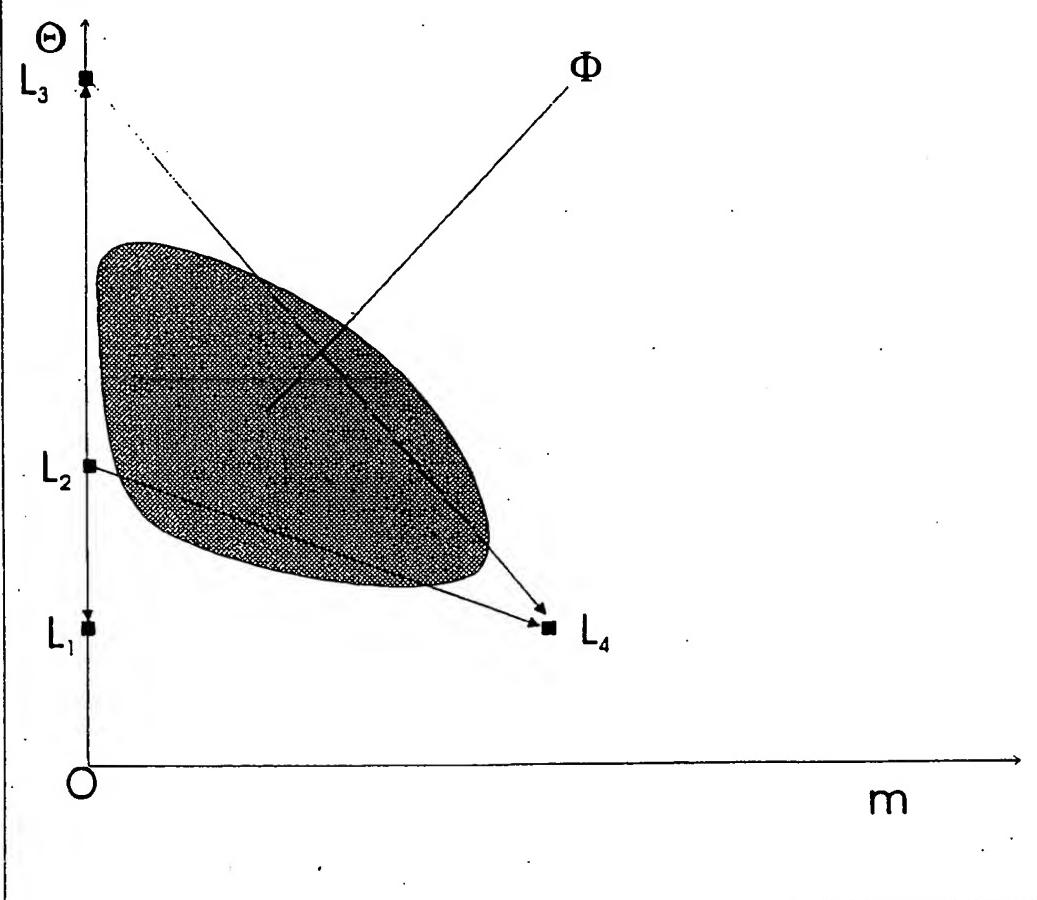


Fig. 3

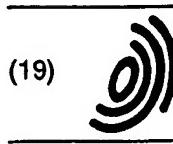


EP 0 820 758 A2

Fig. 4







(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 820 758 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
11.10.2000 Patentblatt 2000/41

(51) Int. Cl.⁷: A61K 7/06, A61K 7/00,
A61K 7/50

(43) Veröffentlichungstag A2:
28.01.1998 Patentblatt 1998/05

(21) Anmeldenummer: 97111504.3

(22) Anmeldetag: 08.07.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 25.07.1996 DE 19629951

(71) Anmelder:
Beiersdorf Aktiengesellschaft
20245 Hamburg (DE)

(72) Erfinder:
• Schreiber, Jörg, Dr.
22087 Hamburg (DE)
• Demitz, Michael
22529 Hamburg (DE)
• Reldel, Jan-Henric, Dr.
22307 Hamburg (DE)

(54) Haarpflegezubereitung in Form einer transparenten oder transluzenten Mikroemulsion vom Typ Öl-in-Wasser

(57) Haarpflegezubereitungen in Form einer transparenten oder transluzenten Mikroemulsion vom Typ Öl-in-Wasser;

- umfassend eine Ölphase, gewählt aus der Gruppe der Silikonöle, und eine Wasserphase
- enthaltend:

einen oder mehrere polyethoxylierte O/W-
Emulgatoren

- gewünschtenfalls ferner enthaltend einen oder mehrere W/O-Emulgatoren
- ferner enthaltend mindestens ein kationisches Tensid, gewählt aus der Gruppe der Tenside, welche keine filmbildenden Eigenschaften besitzen
- einen Emulgatorgehalt kleiner als 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Emulsion.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 11 1504

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
A	J. FALBE / M. REGITZ: "Römpf Chemie Lexikon" 1990, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART - NEW YORK XP002144297 * Seite 1156 - Seite 1158 *	1-4	A61K7/06 A61K7/00 A61K7/50						
A	J. FALBE / M. REGITZ: "Römpf Chemie Lexikon" 1992, GEORG THIEME VERLAG, STUTTGART - NEW YORK XP002144298 * Seite 4495 - Seite 4499 *	1-4							
X,D	EP 0 490 053 A (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 17. Juni 1992 (1992-06-17) * Beispiel 6 *	1							
X	DE 27 10 468 A (KAO SOAP CO., LTD) 13. Oktober 1977 (1977-10-13) * Seite 14 - Seite 21 *	1,4							
Y	* das ganze Dokument *	2-4							
Y	EP 0 270 249 A (DOW CORNING CORPORATION) 8. Juni 1988 (1988-06-08) * Seite 3, Zeile 39 - Zeile 48 * * Seite 4, Zeile 46 - Zeile 52 * * Seite 7, Zeile 4 - Zeile 10 *	2-4	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) A61K						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Rechercherort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>MÜNCHEN</td> <td>4. August 2000</td> <td>Simon, F</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überreinimmendes Dokument</p>				Rechercherort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	MÜNCHEN	4. August 2000	Simon, F
Rechercherort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
MÜNCHEN	4. August 2000	Simon, F							

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 97 11 1504

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

04-08-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0490053	A	17-06-1992		DE 4039063 A DE 59102434 D ES 2042462 T JP 4266811 A US 5298240 A		11-06-1992 08-09-1994 16-12-1993 22-09-1992 29-03-1994
DE 2710468	A	13-10-1977		JP 1093703 C JP 52117442 A JP 56032286 B ES 457230 A FR 2345997 A GB 1522125 A IT 1075143 B US 4160823 A		27-04-1982 01-10-1977 27-07-1981 01-06-1978 28-10-1977 23-08-1978 22-04-1985 10-07-1979
EP 0270249	A	08-06-1988		US 4733677 A CA 1302282 A DE 3774845 A JP 1914018 C JP 4078607 B JP 63130517 A		29-03-1988 02-06-1992 09-01-1992 23-03-1995 11-12-1992 02-06-1988